Ueber

Abkömmlinge der m-Kresotinsäure

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Josef Wagner

aus Königswinter am Rhein.

ACAD. LAND. RAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1901

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

SEINEM LIEBEN VATER

UND DEM

ANDENKEN SEINER UNVERGESSLICHEN MUTTER

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Einleitung.

Seit 1896 hat Anschütz[1]) in Gemeinschaft mit Mehring, Weber, Anspach, und anderen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Salicylsäuren untersucht. Diese Versuche bezogen sich auf halogen- und nitro-substituierte Salicylsäuren, wobei sich die Gesetzmässigkeit ergab, dass nur solche Säuren die entsprechenden Chloride zu bilden vermögen, welche irgend einen Substituenden wie Chlor, Brom, Jod, eine Nitro- oder eine Methylgruppe in Orthostellung zur Phenolhydroxylgruppe haben und dadurch die Hydroxylgruppe vor dem Angriff des entstehenden Oxychlorides schützen. Die Chloride der übrigen substituierten Säuren, sowie das Chlorid der Salicylsäure selbst lassen sich nur dann darstellen, wenn das Phenolhydroxyl durch Acidylieren oder Esterificieren vor der Einwirkung des Phosphoroxychlorides bewahrt bleibt. Solange dies nicht der Fall ist, geht die Reaktion weiter, indem der Phosphoroxychloridrest den Wasserstoff der Phenolgruppe des sich bildenden Chlorides ersetzt. Diese Reaktion findet z. B. bei der Salicylsäure in der Weise statt,

[1]) Ber. 30. I. 222.

dass das zunächst entstehende Säurechlorid sich mit dem Phosphoroxychlorid unter Bildung von o-Chlorcarbonylphenylorthophosphorsäurechlorid umsetzt im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}COCl\\OH\end{cases} + POCl_3 + HCl$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,Cl\\OH\end{cases} + PO\,Cl_3 = C_6H_4\begin{cases}CO\,Cl\\OPOCl_2\end{cases} + H\,Cl$$

Die in der oben beschriebenen Weise darstellbaren Salicylsäurechloride sind sehr reaktionsfähig und besonders für Synthesen sehr geeignete Körper.

In früherer Zeit hat Bischoff[1]) Condensationen von Säurechloriden mit Natriummalonsäureester mit Erfolg unternommen. Im Jahre 1898 zeigten Anschütz und Shores,[2]) dass sich das Dichlorsalicylsäurechlorid ebenfalls mit Natriummalonsäureester condensieren lässt. Sie fanden, dass sich diese Condensation unter Abscheidung von Chlornatrium und unter Austritt von Äthylalkohol in einer Operation vollzieht und erklärten die Reaktion durch die Annahme, dass dieselbe in drei Phasen verlaufe, welche durch die folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:

I. Phase.

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO\,Cl\\OH\end{cases} + Na\,CH(CO_2\,C_2\,H_5)_2 =$$

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO{-}CH(CO_2\,C_2\,H_5)_2\\OH\end{cases} + Na\,Cl$$

[1]) Ber. 16, 1044; 17, 2788.
[2]) Inaug.-Diss. Bonn 1898.

II. Phase.

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO-CH(CO_2C_2H_5)_2\\OH\end{cases} =$$

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO-CH\,CO_2C_2H_5\\O\!-\!\!-\!\!-CO\end{cases} + C_2H_5OH.$$

III. Phase.

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO-CH\,CO_2C_2H_5\\O\!-\!\!-\!\!-CO\end{cases} + CH\,Na\,(CO_2C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CO-C\,Na\,CO_2C_2H_5\\O\!-\!\!-\!\!-CO\end{cases} + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$

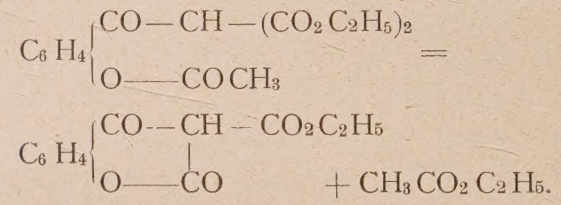
Die als Endprodukt erhaltene Natriumverbindung liess sich durch Zersetzung mit Salzsäure leicht in den freien Dichlor-β-oxycumarin-α-carbonsäureester überführen.

Im Bonner Universitätslaboratorium werden zur Zeit die verschiedensten substituierten Salicylsäuren mit Natriummalonsäureester und ähnlichen Körpern condensiert. Da man freie o-Phenolcarbonsäurechloride, nach dem oben Dargelegten, nur aus o-substituierten Salicylsäuren erhält, so gelangt man auf diesem Wege nur zu β-Oxycumarinen, welche in Orthostellung zum Phenolsauerstoff substituiert sind. Um den Grundkörper dieser Klasse, das β-Oxycumarin selbst zu erhalten, musste man einen Abkömmling der Salicylsäure wählen, bei dem das Phenolhydroxyl durch Ersatz des Wasserstoffs gegen Phosphoroxychlorid geschützt war.

Die Äthersäuren erwiesen sich hierzu als nicht geeignet, weil sich das Alkyl der Phenolgruppe zu schwer entfernen liess. Dagegen fand sich in dem

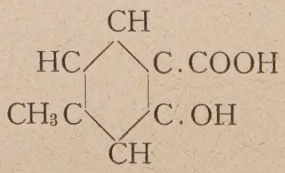
von Anschütz und Gildemeister[1]) entdeckten Acetylsalicylsäurechlorid ein guter Ersatz für das bis jetzt noch nicht darstellbare freie Salicylsäurechlorid.

Auf diese Weise erhielten Anschütz[2]) und Anspach aus Acetylsalicylsäurechlorid und Natriummalonsäureester den β-Oxycumarin-α-carbonsäureester. Der Rest der Carboxäthylgruppe trat in diesem Falle mit der Acetylgruppe als Essigäther aus. Demgemäss ändert sich die Reaktionsgleichung in der zweiten Phase folgendermassen:



Anschütz und Anspach führten ferner die p-Chloracetylsalicylsäure in diese Reaktion ein. Der Verlauf derselben war derjenigen der Salicylsäure analog.

Dementsprechend benutzte ich zu meiner Arbeit eine Methylsalicylsäure und zwar die in Metastellung zur Hydroxylgruppe methylierte, die m-Kresotinsäure



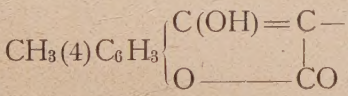
Dieselbe führte ich zunächst in die Acetylverbindung über und liess auf diese Phosphorpenta-

---

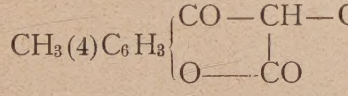
[1]) Kekulé's Lehrb. d. org. Ch. Bd. IV, 187.
[2]) Centralbl. 1899 I, 1261; II, 408.

chlorid einwirken, wodurch ich zu dem Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid gelangte. Dieses Chlorid reagierte mit Natriummalonsäureester im Sinne der vorhin angeführten Gleichung; ich erhielt den β-Oxy-m-kreso-cumarin-α-carbonsäureester. Ferner liess ich auf das Acetyl-m-kresotinsäurechlorid Natriumcyan-essigester und Natriumacetessigester einwirken. Die Reaktionen verliefen in ähnlicher Weise wie die Condensation mit Natriummalonester. Ich fand im ersten Falle das Cyanid und im zweiten Falle die Acetylverbindung des β-Oxy-m-kresocumarins. Von diesen drei Grundkörpern stellte ich eine grössere Anzahl Salze, Alkylierungs- und Spaltungsprodukte dar.

Was die Constitutionsformel dieser Condensationsprodukte und ihrer Abkömmlinge angeht, so ist über dieselbe bei ähnlichen Körpern viel gestritten worden. Dem Condensationsprodukt von Acetyl-m-kresotinsäurechlorid und Natriummalonsäureester z. B. kann sowohl die Enolformel



zukommen als auch die Ketonformel

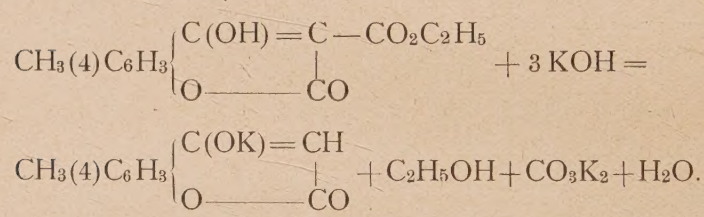


Shores zieht in seiner Dissertation für den Dichlor-β-oxycumarin-α-carbonester die Ketonformel vor, weil dieselbe den Reaktionsverlauf einfacher erklärt.

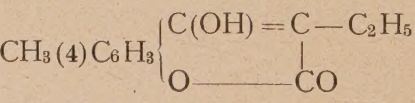
Bisher konnte experimentell nicht bewiesen werden, ob diesen Verbindungen, ähnlich wie der

Tetronsäure, die eine oder andere Formel zukommt. Ich möchte in dieser Hinsicht auf die Untersuchungen von Claisen[1]) über Diketone und verwandte Verbindungen, von Wislicenus[2]) über isomere Formen des Dibenzoylmethans, sowie schliesslich von Conrad und Gast[3]) über die Tetrinsäure, verweisen.

Übrigens ist für die diesbezüglichen Isomerieverhältnisse folgende von mir gemachte Beobachtung von Interesse. Durch Kochen mit Kalilauge erlitt der β-Oxy-meta-kresocumarin-α-carbonsäureester die sog. Ketonspaltung, ich gelangte so zum β-Oxy-m-kresocumarin.



Durch Ketonspaltung des Äthylierungsproduktes vom β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester mit Kalilauge erhielt ich ein farbloses Öl, dem ich seiner salzbildenden Eigenschaften wegen die Formel



zukommen liess.

Spaltet man dagegen den β-Oxykresocumarin-α-carbonester zunächst und äthyliert dann das entstehende β-Oxy-kresocumarin, so erhält man einen

[1]) Ann. 291, 25.
[2]) Ann. 308, 219; Ber. 20, 651.
[3]) Ber. 31, III, 2726.

sauren, in Alkali unlöslichen Körper, welchem ich dementsprechend die Formel

$$C_6H_3(4)CH_3\begin{cases} C(OC_2H_5)-CH \\ O \qquad\quad CO \end{cases}$$

gab. Die nähere Erörterung dieser Formulierungen werde ich im experimentellen Teil bei der Darstellung dieser Körper bringen.

Shores hat auf das (3,5) Dichlorsalicylsäurechlorid die Friedel-Crafts'sche[1]) Synthese mittelst Benzol und Aluminiumchlorid mit Erfolg angewendet und dabei das Dichlor-2-oxybenzophenon erhalten, entstanden nach der Gleichung

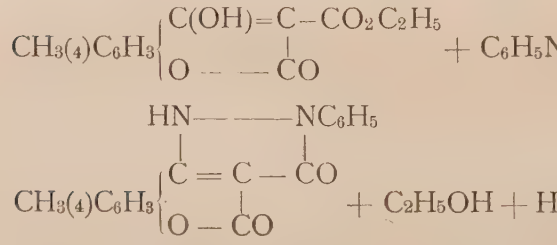
$$C_6H_2\begin{cases} 1)\ COCl \\ 2)\ OH \\ 3)\ Cl \\ 4)\ Cl \end{cases} + C_6H_6 = C_6H_2\begin{cases} 1)\ CO-C_6H_5 \\ 2)\ OH \\ 3)\ Cl \\ 4)\ Cl \end{cases} + HCl$$

Da acetylierte Salicylsäurechloride bis jetzt noch nicht in diese Reaktion eingeführt worden sind, war es interessant, zu erfahren, wie sich dieselben dieser Synthese gegenüber verhalten würden. Versuche in dieser Richtung mit Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid waren erfolglos, als Endergebnis erhielt ich stets meta-Kresotinsäure zurück. Es ist mir nicht gelungen, den Verlauf dieser Reaktion aufzuklären, jedenfalls aber übt die Acetylgruppe auf die Anlagerung des Benzolringes einen störenden Einfluss aus. Auch bei Anwendung der von A. Verley[2]) entdeckten Modifikation der Friedel-Crafts'schen

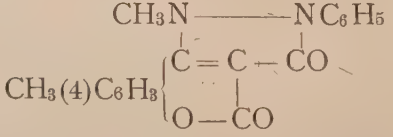
[1]) A. de ch. (6) I, 518.
[2]) Chem. Centralbl. 1897 II, 1171.

Methode, diese Reaktion unter Anwendung von meta-Xylol in der Kälte vorzunehmen, erhielt ich keine befriedigende Resultate, da stets Harzbildung eintrat.

Die β-Oxycumarin-α-carbonsäureester enthalten die Gruppierung von β-Ketonsäureestern; ich versuchte daher, aus dem β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureester durch Einwirkung von Phenylhydrazin das entsprechende Pyrazolon darzustellen, analog der Kondensation des Acetessigester mit Phenylhydrazin von Knorr[1]). Ich gedachte, dabei zu einem 1-Phenyl-3 (o - oxyphenyl) - 4 - pyrazoloncarbonsäurelacton oder kurzweg zu einem „Cumarinpyrazolon" zu gelangen, gemäss folgender Gleichung:



Im Anschluss hieran gedachte ich weiterhin durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Pyrazolon das entsprechende „Cumar-Antipyrin" zu erhalten von der Formel:



Die in dieser Richtung angestellten Versuche verliefen in glatter Weise, wie ich dies auch im

[1]) Ber. 16, II, 2597; 17, I, 549.

experimentellen Teil näher berichten werde, jedoch stimmten die Analysen der reinen Körper nicht auf obige Formeln, sondern im ersten Falle auf die eines β-Oxy-kresocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazids und im zweiten Falle auf die Formel des Methylierungsproduktes des letzteren.

Meine Versuche reihen sich demnach in folgender Weise aneinander:

A. Darstellung der Acetyl-meta-kresotinsäure.

B. Darstellung des Acetyl-meta-kresotinsäurechlorides.

C. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriummalonsäurediäthylester, Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureester.

1. Darstellung seines Natriumsalzes;
2. „ „ Ammoniumsalzes;
3. „ „ Silbersalzes;
4. „ von β-Oxykresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureester.
5. Spaltung dieses Esters zu α-Äthyl-β-oxy-kresocumarin;
6. Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-methyl-α-carbonester;
7. Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-propyl-α-carbonester.

D. Spaltung des β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureesters, Darstellung von β-Oxykresocumarin.

1. Darstellung seines Silbersalzes;
2. „ von β-Äthoxy-kresocumarin;
3. „ von β-Methoxy-kresocumarin;
4. „ von β-Propyloxy-kresocumarin.

E. Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureester, Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid.

F. Einwirkung von Jodmethyl auf den vorigen Körper, Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-carbonsäuremethylphenylhydrazid.

G. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriumäthylmalonsäurediäthylester.

H. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natracetessigester, Darstellung von β-Oxy-α-acetylkresocumarin.

1. Darstellung seines Natriumsalzes;
2. „ „ Ammoniumsalzes;
3. „ „ Silbersalzes;
4. „ von β-Oxy-α-äthyl-acetylkresocumarin;
5. Darstellung von β-Oxy-α-methylacetylkresocumarin;
6. Darstellung von β-Oxy-α-propyl-acetylkresocumarin;
7. Versuch der Spaltung des β-Oxy-α-acetylkresocumarins;

J. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriumcyanessigester, Darstellung von β-Oxy-α-cyankresocumarin.

1. Darstellung seines Natriumsalzes;
2. „ „ Silbersalzes;
3. „ von β-Oxy-α-äthyl-α-cyankresocumarin;

4. Darstellung von β-Oxy-α-methyl-α-cyankresocumarin;
5. Darstellung von β-Oxy-α-propyl-α-cyankresocumarin;
6. Versuch der Spaltung des β-Oxy-α-cyankresocumarins.

K. Einwirkung von Benzol bezw. Xylol auf Acetylmeta-kresotinsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung der Acetyl-meta-kresotinsäure.

Die zu meinen Versuchen benutzte m-Kresotinsäure

$$CH_3\,(4)\,C_6\,H_3\begin{cases}1)\ CO_2\,H\\2)\ OH\end{cases}$$

hatte ich aus der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt bezogen. Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 176 ° und diente zur Darstellung der Acetyl-meta-Kresotinsäure.

100 g reine m-kresotinsäure wurden mit 200 g phosphorfreiem Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis vollständige Lösung eintrat. Unter Salzsäureentwickelung ging die Reaktion innerhalb einer Stunde zu Ende. Die Lösung filtrierte ich durch einen Heisswassertrichter und liess sie einen Tag lang über Natronkalk im Exsikkator stehen. Alsdann wurde die auskrystallisierte Acetyl-meta-kresotinsäure abgesaugt, mit wasserfreiem Benzol gewaschen und aus letzterem umkrystallisiert. Die reine Säure bildet kleine weisse Nadeln, welche bei

139° schmelzen; die Ausbeute betrug 80 pct. der berechneten Menge. In kaltem Wasser ist die Acetyl-meta-kresotinsäure nur wenig löslich; mit heissem Wasser behandelt, zersetzt sich immer ein Teil der Säure in Essigsäure und meta-Kresotinsäure, weshalb ich sie aus wasserfreien Lösungsmitteln umkrystallisieren musste. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol leicht löslich, am besten krystallisiert sie aus letzterem. Die kalte wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid nicht sofort die Salicylsäurereaktion.

Folgende Gleichung möge den chemischen Vorgang veranschaulichen:

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}1)\ COOH\\2)\ OH\end{cases} + CH_3\,CO\,Cl =$$

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}COOH\\OCOCH_3\end{cases} + HCl.$$

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2951 g Substanz gaben, über Bleichromat verbrannt, 0,137 g H_2O und 0,6702 g CO_2.

II. 0,3119 g Substanz gaben 0,1455 g H_2O und 0,7078 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 61,86 pct.	61,94 pct.	61,89 pct.
H = 5,15 „	5,16 „	5,18 „
O = 32,99 „		
100,00 pct.		

B. Darstellung des Acetyl-m-kresotinsäurechlorids.

Berechnete Mengen Acetyl-m-kresotinsäure (25 g) und Phosphorpentachlorid (26,9 g) wurden mit etwa 30 ccm bei 40° siedendem wasserfreien Petroläther in ein Kölbchen gebracht und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eintrat. Die sich abspaltende Salzsäure wurde in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen und gewogen; das Gewicht stimmte mit der theoretisch berechneten Menge überein. Die gelblich aussehende Lösung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Nachdem Petroläther und Phosphoroxychlorid bei niedriger Temperatur übergegangen waren, destillierte das entstandene Chlorid unter 10 mm Druck bei 141° (Badtemperatur 163 °). Die Ausbeute betrug 85 pct. der Theorie und hängt wesentlich von der Güte des Phosphorpentachlorids ab. Die hellgelb gefärbte ölige Flüssigkeit wurde durch nochmalige Destillation wasserklar erhalten; da sich jedoch während der Destillation immer ein Teil des Chlorides zersetzte, begnügte ich mich fernerhin mit nur einmaliger Destillation. Durch Einstellen des Chlorides in eine Kältemischung erstarrt es zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei 15° schmilzt. Das Chlorid wird durch Wasser sofort zersetzt.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\O\,CO\,CH_3\end{cases} + PCl_5 =$$

$$HCl + POCl_3 + CH_3\,C_6H_3\begin{cases}CO\,Cl\\O\,CO\,CH_3.\end{cases}$$

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1172 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0442 g H_2O und 0,2434 g CO_2.

II. 0,2431 g Substanz gaben 0,0921 g H_2O und 0,5023 g CO_2.

III. 0,1331 g Substanz ergaben nach Carius 0,0901 g Ag Cl.

IV. 0,2172 g Substanz ergaben nach Carius 0,1452 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3Cl$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 56,47 pct.	56,63 pct.	56,35 pct.		
H = 4,24 „	4,19 „	4,21 „		
Cl = 16,71 „			16,75 pct.	16,53 pct.
O = 22,59 „				
100,01 pct.				

C. Einwirkung von Acetyl-m-kresotinsäurechlorid auf Natriummalonsäurediäthylester, Darstellung von β-Oxy-meta-kresocumarin-α-carbonsäureester.

Die Untersuchung des Endproduktes dieser Condensation zeigte, dass der β-Oxy-meta-kresocumarin-α-carbonsäureester entstanden war. Zu dieser Reaktion sind der Theorie gemäss auf ein Molekül Chlorid nur 2 Moleküle Natriummalonsäureester erforderlich, jedoch zeigte die Erfahrung, dass

die Ausbeute besser wird, wenn man einen Überschuss, etwa drei Moleküle Natriummalonsäureester anwendet.

6,6 g metallisches Natrium wurde in Drahtform in ungefähr 300 g trocknen Äther eingepresst, die zur Darstellung von Mononatriummalonsäureäthylester berechnete Menge Ester, nämlich 45,2 g, zugegeben und der Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem sich das Natrium mit dem Ester vollständig umgesetzt hatte, gab ich 20 g Acetyl-m-kresotinsäurechlorid in ätherischer Lösung hinzu, sodass auf je ein Molekül Chlorid drei Moleküle Natriummalonsäureester kamen.

Während der Chlorideintragung kühlte ich den Kolben von aussen ab. Die ätherische Lösung wurde sofort gelblich und der Niederschlag orangerot. Durch häufiges Umschütteln wurde das Zusammenballen des Niederschlages vermieden. Nach 25stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und in Wasser gelöst. Der grösste Teil löste sich in kaltem Wasser, während sich der Rückstand bis auf einen kleinen Rest in heissem Wasser löste. Durch Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung fiel der freie Ester als weisser flockiger Niederschlag aus, während das bei der Reaktion entstandene Kochsalz gelöst blieb. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich in drei Phasen, welche durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht werden mögen. In der ersten Phase entsteht durch Umsetzung des Chlorides mit einem

Molekül Natriummalonsäureester, Acetyl-m-kresotinmalonsäureester unter Austritt von Chlornatrium;

I. Phase.

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}CO\,Cl\\O\,CO\,CH_3\end{cases} + CH\,Na(CO_2C_2H_5)_2 =$$

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}CO-CH\,(CO_2C_2H_5)_2\\O\,CO\,CH_3\end{cases} + Na\,Cl.$$

In der zweiten Phase spaltet sich unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes Essigester ab:

II. Phase.

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}CO-CH\,(COO\,C_2H_5)_2\\O\,CO\,CH_3\end{cases} =$$

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}CO-CH-COO\,C_2H_5\\O\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!CO\end{cases} + CH_3\,COO\,C_2H_5$$

oder

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases}C\,(OH)=C-CO_2\,C_2H_5\\O\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!CO\end{cases}$$

Der entstandene neue Ester erweist sich als eine stärkere Säure wie der Malonsäureester und setzt sich daher mit einem zweiten Molekül Natriummalonsäureester um, unter Bildung von Malonsäureester sowie des Natriumsalzes des neuen Esters. Das Natriumsalz wurde, wie schon mitgeteilt, mit Salzsäure zersetzt, um zu dem freien β-Oxy-metakresocumarin-α-carbonester zu gelangen:

III. Phase.

$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases}C(OH)=C-CO_2C_2H_5\\ O\text{———}CO\end{cases}$$
$$+\,CH\,Na\,(COO\,C_2H_5)_2 =$$
$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases}C(O\,Na)=C-COO\,C_2H_5\\ O\text{———}CO\end{cases}$$
$$+\,CH_2\,(COO\,C_2H_5)_2.$$

Der freie Ester reagiert stark sauer; obgleich er in kaltem Wasser schwer löslich ist, rötet seine wässerige Lösung deutlich blaues Lackmuspapier.

Am besten krystallisiert der Ester aus 90 prozentigem Alkohol in Form von glänzenden weissen Blättchen, die bei 140° schmelzen. Die Ausbeute betrug 11 g (Theorie 23,15 g). Durch Mineralsäuren sowohl wie durch Essigsäure wird der Ester aus seinen Verbindungen ausgeschieden, jedoch durch Kohlensäure nicht. Sodalösung wird durch den Ester, unter Bildung des Natriumsalzes des Esters, zersetzt. Gegen kochendes Wasser ist der Ester beständig; eine Probe wurde fünf Minuten mit Wasser gekocht, wodurch der Schmelzpunkt unverändert blieb.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1582 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0691 g H_2O und 0,3655 g CO_2.

II. 0,1966 g Substanz gaben 0,0868 g H_2O und 0,4534 g CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 62,90 pct.	63,04 pct.	62,99 pct.
H = 4,84 „	4,85 „	4,91 „
O = 32,26 „		
100,00 pct.		

1. Darstellung des Natriumsalzes.

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3 \begin{cases} C(ONa) = C - CO_2\,C_2H_5 \\ O \text{ ——— } CO \end{cases}$$

5 g Ester wurden mit etwas weniger als einem Molekül Natriumhydrat (0,7 g) und mit wenig Wasser in einer Reibschale zerrieben, wodurch ein gallertartiges Produkt entstand, welches nicht mehr alkalisch reagierte. Die Reaktionsmasse wurde abgesaugt, getrocknet und mehrere Male mit Äther geschüttelt, um den überschüssigen Ester zu entfernen. Alsdann wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, durch Zusatz von Salzsäure erhielt ich aus der Lösung den β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester zurück. Das Salz ist also identisch mit dem bei der Condensation erhaltenen Natriumsalz.

Zwei Natriumbestimmungen lieferten folgende Werte:

I. 0,4821 g Substanz gaben 0,13 g SO_4Na_2;

II. 0,432 g Substanz gaben 0,1131 g SO_4Na_2.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_5Na$:	Gefunden: I.	II.
Na = 8,52 pct.	8,74 pct.	8,47 pct.

2. Darstellung des Ammoniumsalzes.

$$CH_3\,(4)\,C_6\,H_3 \begin{cases} C\,(O\,NH_4) = C - CO_2\,C_2\,H_5 \\ O \text{ ———— } CO \end{cases}$$

5 g Ester wurden mit wässerigem Ammoniak erwärmt, wodurch sofort Lösung eintrat. Durch langsames Verdunsten des Ammoniaks schieden sich beim Abkühlen kleine weisse Nädelchen aus, welche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Das neue Salz entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumhydrat Ammoniak, während seine wässerige Lösung, mit Säuren versetzt, einen Niederschlag von β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonester liefert. Das Ammoniumsalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leichter auf. In überschüssigem Ammoniak ist es sehr leicht löslich und fällt beim Neutralisieren wieder aus. Bei 210° fängt das Salz an, sich gelb zu färben und schmilzt bei 230 bis 240° unter Gasentwicklung.

Zwei Stickstoffbestimmungen gaben folgende Werte:

I. 0,1311 g Substanz gaben 6 ccm N bei 17° unter 758 mm Druck.

II. 0,3378 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 18° unter 762 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{13}H_{15}NO_5$:	I.	II.
N = 5,28 pct.	5,30 pct.	5,21 pct.

3. Darstellung des Silbersalzes.

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases} C\,(O\,Ag) = C - CO_2\,C_2H_5 \\ O \text{———} CO \end{cases}$$

Das Silbersalz wurde aus einer Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat gefällt. 1 g Ester wurde mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumhydrat (0,16 g) verrieben und das gallertartige Produkt in 200 ccm Wasser gelöst, wodurch eine neutrale Lösung entstand. Letztere versetzte ich mit einer Lösung von 1,9 g, d. h. mehr als zweimal der berechneten Menge, Silbernitrat, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, der sich nach einiger Zeit als prachtvolle, glänzende Nadeln am Boden des Gefässes absetzte. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gab das getrocknete Salz bei zwei Silberbestimmungen gut auf die Formel $C_{13}H_{11}AgO_5$ stimmende Werte. Die Ausbeute betrug 70 pct. der Berechnung. Das Silbersalz ist in Wasser fast unlöslich und ziemlich lichtbeständig; es diente zur Darstellung des β-Oxy-m-kresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureesters. Auch durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhielt ich das Silbersalz, jedoch nicht in einer so schönen krystallinischen Form.

Zwei Silberbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,258 g Substanz gaben 0,0789 g Ag;

II. 0,3423 g Substanz gaben 0,1041 g Ag;

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{13}H_{11}AgO_5$:	I.	II.
Ag = 30,42 pct.	30,57 pct.	30,41 pct.

4. Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz, Darstellung von β-Oxy-m-kresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureester.

Ich liess Jodäthyl auf das Silbersalz unter Erhitzen im Druckrohr auf 120° einwirken. Bei Anwendung von 3 g Silbersalz und ca. 15 g Jodäthyl befand sich nach mehrstündigem Erhitzen in dem Rohre unter dem Jodäthylüberschuss ein Gemisch von nadelförmigen Krystallen und Jodsilber. Die Krystalle lösten sich leicht in Benzol, wodurch sie sich von Jodsilber trennen liessen. Die hellrot gefärbte Benzollösung wurde zur Entfernung des anwesenden Jod mit Kaulilauge im Scheidetrichter geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Alsdann destillierte ich das Benzol im Vakuum ab; es hinterblieb eine gelbe Masse, die, in heissem Alkohol gelöst, beim Abkühlen in grossen hexagonalen Krystallen sich ausschied, welche bei 104° schmolzen.

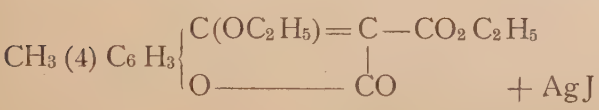
Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2512 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1284 g H_2O und 0,6027 g CO_2;

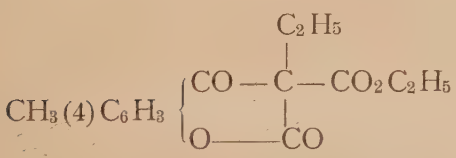
II. 0,2249 g Substanz gaben 0,113 g H_2O und 0,5393 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 65,22 pct.	65,44 pct.	65,36 pct.
H = 5,80 „	5,68 „	5,58 „
O = 28,99 „		
100,01 pct.		

Nach den Analysen lag der β-Oxy-m-kresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureester vor, enstanden nach der Gleichung:



oder



Über die Richtigkeit dieser beiden Formeln musste die Alkali-Spaltung des Körpers entscheiden, welche, wie weiter beschrieben werden wird, ein eigenartiges Resultat lieferte.

Herr Professor Dr. C. Hintze in Breslau hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung des β-Oxykresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureesters vornehmen zu lassen und teilt darüber folgendes mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch,

Axenverhältnis: a: b: c = 0,43851: 1: 0,40901,

Axenschiefe: $\beta = 97^0\ 45'\ 50''$.

Vorkommende Formen: c = (001)
b = (010)
m = (110)
o = (111)
n = (021)
n′ = (01$\bar{1}$)

Winkeltabelle:	Beob.	Berechnet:
m : m = (110) : ($\bar{1}$10)	* 46° 57′	—
m : c = (110) : (001)	* 82° 52′	—
o : c = (111) : (001)	* 41° 52′	—
o : o = (111) : ($\bar{1}$11)	31° 11′	31° 6′

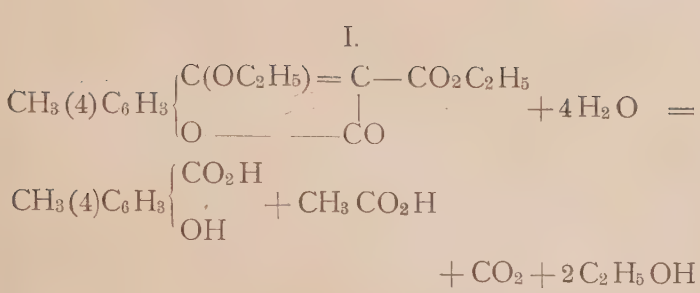
Die mit * bezeichneten Winkel sind der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die schwach gelben, mehr oder weniger durchsichtigen Krystalle sind teils nach der Basis, teils nach der Symmetrieebene taflig entwickelt und nach der Klinodiagonale gestreckt. Bei den ersteren sind Prismen und Pyramidenflächen nahezu gleich gross entwickelt, während bei den letzteren das Prisma gegen die Pyramide vorherrscht. Die Klinodomen sind nur untergeordnet ausgebildet und wurden bei den nach der Symmetrieebene tafligen Krystallen überhaupt nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

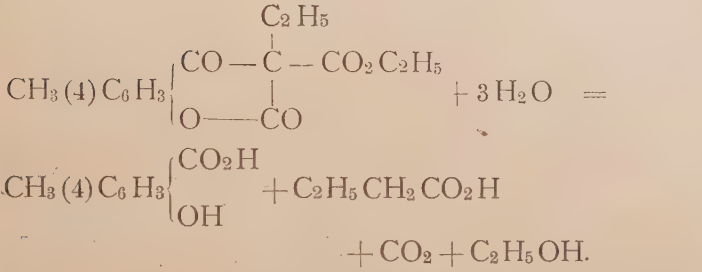
5. Spaltung des β-Oxy-m-kresocumarin-α-äthyl-α-carbonsäureesters.

Bei der Spaltung des Esters mit Alkali durfte man erwarten, dass je nach der für ihn anzunehmenden Formel, neben m-Kresotinsäure entweder Essigsäure oder Buttersäure entstehen würde.

I.



II.



Zu diesem Zwecke erhitzte ich 5 g Ester mit einer wässerigen Lösung von 7 g Ätzkali während zehn Stunden im geschlossenen Rohr auf 180—200°. Nach dieser Zeit bildete der Inhalt des erkalteten Rohres eine gelbe Lösung, welche mit Schwefelsäure versetzt wurde. Bei der darauf vorgenommenen Destillation mit Wasserdampf ging eine trübe Flüssigkeit über, aus der sich grosse Tropfen eines farblosen Öles abschieden. Das Destillat wurde wiederholt im Scheidetrichter ausgeäthert, der Äther abgedampft und das hinterbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Das Öl siedet unter 20 mm Druck bei 120—123° (Bad 146°); die Ausbeute betrug 2,6 g. In einer Kältemischung erstarrt das Öl zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei 19—20° schmilzt.

Meine erste Annahme, dass das Öl Kresol sei, erwies sich als irrig (m-Kresol schmilzt bei 4 ° und siedet unter 12 mm Druck bei 97 °).

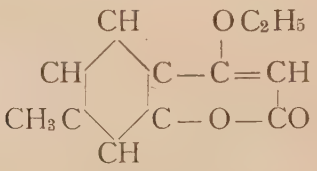
Ich schritt daher zur Analyse und erhielt folgende Resultate:

I. 0,2612 g Substanz gaben 0,1467 g H_2O und 0,677 g CO_2;

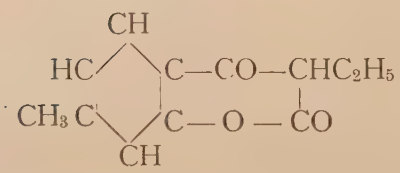
II. 0,1309 g Substanz gaben 0,0708 g H_2O und 0,5605 g CO_2.

Diese Zahlen stimmen am besten auf eine der beiden folgenden Formeln:

I.



oder II.



Berechnet	Gefunden:	
für $C_{12}H_{12}O_3$:	I.	II.
C = 70,59 pct.	70,69 pct.	70,57 pct.
H = 5,90 „	6,24 „	6,01 „
O = 23,51 „		
100,00 pct.		

Bei diesem Versuch erwies sich also der Cumarin-Ring als sehr beständig, da trotz der energischen Behandlung mit Kalilauge nur die Gruppe $CO_2C_2H_5$ abgespalten wurde.

Durch später zu beschreibende Versuche war ich bei Behandlung des Silbersalzes von β-Oxy-m-kresocumarin mit Jodäthyl zu einem strukturisomeren Körper gelangt, welcher eine gute krystallisierende, bei 144° schmelzende Substanz ist.

Beim Behandeln mit Natronlauge bildet das bei der Spaltung des äthylierten Oxykresocumarin-α-carbonsäureesters erhaltene Öl ein in concentrierter Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz, während die bei 144° schmelzenden Krystalle des isomeren Körpers von Natronlauge nicht gelöst werden.

Eine Analyse des Natriumsalzes bestätigte die für das Öl angenommene Formel.

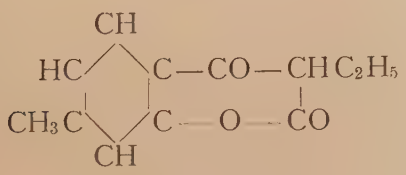
0,18 g Substanz gaben 0,0559 g SO_4Na_2.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_{11}NaO_3$:	
Na = 10,18 pct.	10,44 pct.

Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhielt ich ein grünes Kupfersalz.

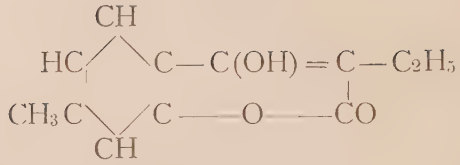
Aus diesem Verhalten ergiebt sich für das ölige Spaltungsprodukt des äthylierten β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureesters die oben angeführte Formel II.

IIa.



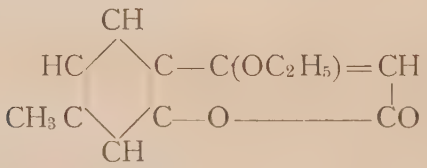
oder

IIb.

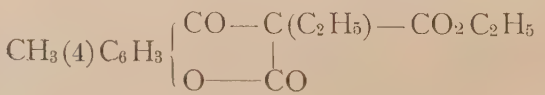


denn nur ein so constituierter Körper kann ein Natriumsalz bilden. Ich habe diesem Produkt den Namen α-Äthyl-β-oxykresocumarin gegeben.

Für die durch Äthylierung des β-Oxykresocumarinsilbers gewonnene Substanz, welche in Natronlauge unlöslich ist, bleibt dann nur noch die Formel I. eines β-Äthoxy-kresocumarins übrig:



Es ergiebt sich hieraus weiterhin die höchst merkwürdige Folgerung, das beim Äthylieren des Silbersalzes des β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureesters die Äthylgruppe an das Kohlenstoffatom tritt, entsprechend der Formel:



während bei der ganz analog verlaufenden Äthylierung des β-Oxy-kresocumarinsilbers die Äthylgruppe an das Sauerstoffatom tritt.

6. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz von β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester, Darstellung von β-Oxy-m-kresocumarin-α-methyl-α-carbonsäureester.

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}CO-C(CH_3)CO_2C_2H_5\\ O-\!\!-CO\end{cases}$$

Da der analoge Äthylkörper in Gestalt von messbaren Krystallen erhalten wurde, hoffte ich, auch solche bei der Methylierung des β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonesters zu erhalten. Ich erhitzte zu diesem Zwecke 4 g Silbersalz mit 16 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr während sechs Stunden auf 100—110 °. Das nach dieser Zeit entstandene Gemisch von Jodsilber und Krystallen wurde abgesaugt und die feste Reaktionsmasse mit Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierten nach längerer Zeit kleine weisse Nadeln, welche, getrocknet, bei 126 ° schmolzen. Messbare Krystalle konnte ich nicht erhalten.

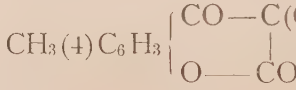
Die Analysen stimmen gut auf obige Formel.

I. 0,2114 g Substanz lieferten 0,0987 g H_2O und 0,498 g CO_2.

II. 0,1246 g Substanz lieferten 0,0604 g H_2O und 0,2964 g CO_2.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{14}H_{14}O_5$:	I.	II.
C = 64,12 pct.	64,25 pct.	64,35 pct.
H = 5,34 „	5,19 „	5,39 „
O = 30,53 „		
99,99 pct.		

7. Einwirkung von Jodpropyl auf das Silbersalz von β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester, Darstellung von β-Oxy-m-kresocumarin-α-propyl-α-carbonsäureester.



In ebenso schönen messbaren Krystallen wie das Äthylprodukt erhielt ich den β-Oxy-m-kresocumarin-α-propyl-α-carbonsäureester durch Erhitzen des Silbersalzes mit Propyljodid auf 140 ° im Schiessofen.

Den reinen Körper erhielt ich auf dieselbe Weise wie das Äthylprodukt, weshalb ich hier nicht mehr näher darauf eingehe.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1812 g Substanz gaben 0,1013 g H_2O und 0,4396 g CO_2;

II. 0,1124 g Substanz gaben 0,0632 g H_2O und 0,2728 g CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C = 66,21 pct.	66,16 pct.	66,19 pct.
H = 6,21 „	6,27 „	6,24 „
O = 27,58 „		
100,00 pct.		

Die krystallographische Bestimmung des β-Oxy-kresocumarin-α-propyl-α-carbonsäureesters, welche ebenfalls Herr Professor Hintze für mich vornehmen liess, ergab folgende Resultate:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.
Axenverhältnis: a : b : c = 0,44860 : 1 : 0,43163.
Axenschiefe: $\beta = 101^0\ 1'\ 40''$
Vorkommende Formen: c = (001)
b = (010)
m = (110)
o = $(11\bar{1})$

Winkeltabelle:	Beobachtet:	Berechnet:
m : m = (110) : $(\bar{1}10)$	*47° 31′	—
m : c = (110) : (001)	*79° 55′	—
o : o = $(\bar{1}1\bar{1})$: $(11\bar{1})$	*37° 30′	—
o : c = $(\bar{1}11)$: (001)	51° 49′	51° 44′ 40″

Die mit * bezeichneten Winkel sind der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die weingelben, durchsichtigen Krystalle sind taflig nach der Symmetrieebene entwickelt und nach der Klinodiagonale gestreckt. Die Symmetrieebene herrscht gegen alle anderen Flächen entschieden vor. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene.

D. Spaltung des β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureesters, Darstellung von β-Oxy-m-kresocumarin.

Ebenso wie der Dichlor-β-oxohydrocumarin α-carbonsäureester musste auch der β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonester der Spaltung fähig sein und so beim Behandeln mit Kalilauge zum β-Oxy-m-kresocumarin führen. Versuche in dieser

Richtung hatten den gewünschten Erfolg. 10 g Ester wurden mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 50 ccm Wasser einige Stunden erhitzt. Beim Zufügen des Esters wurde das Kaliumsalz desselben sofort gebildet, die Krystalle verwandelten sich in eine amorphe Masse welche bei weiterem Erhitzen in Lösung ging. Nach achtstündigem Erhitzen versetzte ich die Lösung mit Salzsäure, wodurch ein dicker weisser Niederschlag ausfiel. Derselbe bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, kleine weisse Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Die Ausbeute betrug 50 pct. der Theorie.

Bei dieser Behandlung mit Kalilauge erleidet der Ester die „Ketonspaltung", die Carboxäthylgruppe wird durch Wasserstoff bezw. durch Alkali ersetzt unter Bildung von Alkohol und Abspaltung von Kohlensäure, welche mit einem Alkaliüberschuss Carbonat bildet, während der Lactonring weiter nicht angegriffen wird.

Folgende Gleichung möge den Vorgang veranschaulichen:

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}C(OH)=C-CO_2C_2H_5\\ O\text{———}CO\end{cases} + 3\,KOH =$$

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}C(OK)=CH\\ O\text{———}CO\end{cases} + C_2H_5OH + \begin{matrix}CO_3K_2\\ H_2O\end{matrix}$$

Das β-Oxy-m-kresocumarin löst sich leicht in Alkohol und Äther, dagegen schwer in Wasser; es reagiert auf Lackmus sauer und bildet mit Alkali-

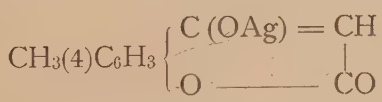
carbonaten unter Kohlensäureentwickelung Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Aus den Lösungen kann man mit Bariumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat etc. die entsprechenden Salze als weisse Niederschläge fällen. Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{10}H_8O_3$.

I. 0,1948 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0774 g H_2O und 0,4866 g CO_2.

II. 0,1842 g Substanz lieferten 0,0711 g H_2O und 0,4599 g CO_2

Berechnet für $C_{10}H_8O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,18 pct.	68,16 pct.	68,09 pct.
H = 4,55 „	4,42 „	4,29 „
O = 27,27 „		
100,00 pct.		

1. Darstellung des Silbersalzes von β-Oxy-m-kresocumarin.



Das Silbersalz erhielt ich durch Ausfällen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Bei Anwendung von 4 g β-Oxy-m-kresocumarin, 0,97 g Natriumhydroxyd und 2,5 g Silbernitrat erhielt ich 3,6 g Ausbeute. Das β-Oxy-m-kresocumarinsilber stellt ein in Wasser schwer lösliches, weisses Pulver dar, welches, dem Lichte ausgesetzt,

sich unter Zersetzung schnell grau färbt. Zwei Silberbestimmungen lieferten folgende Werte:

I. 0,297 g Substanz gaben 0,1131 g Ag.

II. 0,3144 g Substanz gaben 0,1201 g Ag.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{10}H_7AgO_3$:	I.	II.
Ag = 38,16 pct.	38,08 pct.	38,20 pct.

2. **Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz, Darstellung von β-Äthoxy-m-kresocumarin.**

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases} C(OC_2H_5) = CH \\ O \text{ ——— } CO \end{cases}$$

3 g sehr fein gepulvertes Silbersalz wurden mit 15 g Jodäthyl in ein Rohr eingeschmolzen; unter Wärmeentwickelung ging sofort die Bildung von Jodsilber vor sich. Um die Reaktion jedoch sicher zu Ende zu bringen, wurde das Rohr ca. 10 Stunden auf 120 ° im Schiessofen erhitzt. Nach dieser Zeit war eine reichliche Menge von Jodsilber ausgeschieden, der entstandene Körper bildete einen Brei von Krystallen mit dem Jodäthyl. Das überschüssige Jodäthyl wurde von den festen Reaktionsprodukten abgesaugt und die letzteren wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach tagelangem Stehen hellgelbe, büschelförmig zusammengewachsene Krystalle aus, die getrocknet, bei 144° schmolzen.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

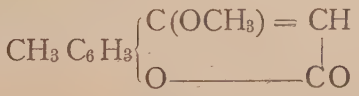
I. 0,3219 g Substanz lieferten 0,169 g H_2O und 0,8356 g CO_2;

II. 0,2993 g Substanz lieferten 0,1574 g H_2O und 0,7765 g CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,57 pct.	70,80 pct.	70,76 pct.
H = 5,87 „	5,83 „	5,84 „
O = 23,57 „		
100,01 pct.		

Das β-Äthoxykresocumarin ist leicht löslich in Benzol, Äther und heissem Alkohol, schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

3. Einwirkung von Jodmethyl auf β-Oxy-m-kresocumarinsilber, Darstellung von β-Methoxy-m-kresocumarin.



Bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des β-Oxy-m-kresocumarins erhielt ich die dem Äthylkörper analoge Methylverbindung. Der Reaktionsverlauf ist genau derselbe wie bei der Darstellung des β-Äthoxy-kresocumarins. Der aus Alkohol oder Benzol umkrystallisierte Körper bildet äusserst kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 162°.

Die Analysen stimmten auf die angenommene Formel $C_{13}H_{10}O_3$:

I. 0,2221 g Substanz gaben 0,5636 g CO_2 und 0,1071 g H_2O;

II. 0,3134 g Substanz gaben 0,7959 g CO_2 und 0,1501 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 69,47 pct.	69,21 pct.	69,26 pct.
H = 5,26 „	5,36 „	5,32 „
O = 25,26 „		
99,99 pct.		

4. Einwirkung von Jodpropyl auf β-Oxy-m-kresocumarinsilber, Darstellung von Propyl-oxy-m-kresocumarin.

$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases} C(OC_3H_7) = CH \\ O \text{———} CO \end{cases}$$

In analoger Weise wie die beiden vorigen Körper erhielt ich das Propyl-oxy-m-kresocumarin durch Erhitzen des Silbersalzes mit Propyljodid auf 130°.

Die Analysen des reinen Körpers stimmten auf obige Formel. Schmelzpunkt 148°.

I. 0,1398 g Substanz lieferten 0,0899 g H_2O und 0,3657 g CO_2;

II. 0,202 g Substanz lieferten 0,1187 g H_2O und 0,5291 g CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 71,56 pct.	71,34 pct.	71,43 pct.
H = 6,42 „	6,44 „	6,53 „
O = 22,02 „		
100,00 pct.		

E. Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester, Darstellung von β-Oxykresocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid.

5 g Ester wurden in 50 g heissem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge, nämlich 2,18 g Phenylhydrazin versetzt.

Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich ein gelber Körper in Form von kleinen Krystallen ab. Derselbe wurde nach dem Erkalten abgesaugt und getrocknet. Der Körper löste sich in Alkohol und Äther sehr schwer, dagegen leichter in Benzol und Toluol, aus welch letzterem Lösungsmittel ich ihn umkrystallisierte. Der so gereinigte Körper schmolz bei 232° und lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,1143 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,0466 g H_2O und 0,1747 g CO_2;

II. 0,2277 g Substanz gaben 0,0979 g H_2O und 0,5475 g CO_2;

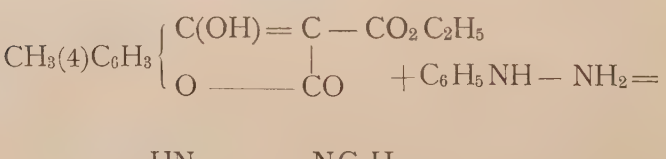
III. 0,4449 g Substanz gaben 34,8 ccm N bei 16° unter 756 mm Druck.

IV. 0,3407 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 19° unter 758 mm Druck.

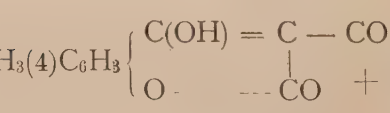
Aus diesen Zahlen ergiebt sich für den gefundenen Körper die Formel $C_{17}H_{14}N_2O_4$.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 65,81 pct.	65,55 pct.	65,58 pct.		
H = 4,52 „	4,53 „	4,78 „		
N = 9,03 „			9,09 pct.	8,92 pct.
O = 20,64 „				
100,00 pct.				

Es war also nicht das erhoffte „Cumarin-Pyrazolon“ entstanden, gemäss der Gleichung:



sondern ein Phenylhydrazid der β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäure von folgender Formel:



$$CH_3(4)C_6H_3\begin{cases} C(OH) = C - CO \\ O \quad\quad\quad CO \end{cases} \begin{matrix} C_6H_5NH - NH \\ | \\ \\ \\ \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Das β - Oxykresocumarin - α - carbonsäurephenylhydrazid ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, dagegen leichter in Benzol und Toluol. Durch höheres Erhitzen mit einem Überschuss von Phenylhydrazin blieb der Körper unverändert.

F. Einwirkung von Methyljodid auf das β-Oxy-kresocumarin-α-carbonsäurephenylhydrazid, Darstellung des Methylphenylhydrazids der β-Oxykresocumarin-α-carbonsäure.

Diesen Körper erhielt ich durch Erhitzen gleicher Teile des Phenylhydrazids und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 100—110° im Schiessofen. Nach 12-stündigem Erhitzen befand sich in dem Rohre eine braunrothe Masse, welche durch wiederholtes Auskochen mit Benzol entfärbt wurde. Das alsdann weisse Produkt zeigte, aus Toluol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 207°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1429 g Substanz lieferten 0,3489 g CO_2 und 0,0636 g H_2O;

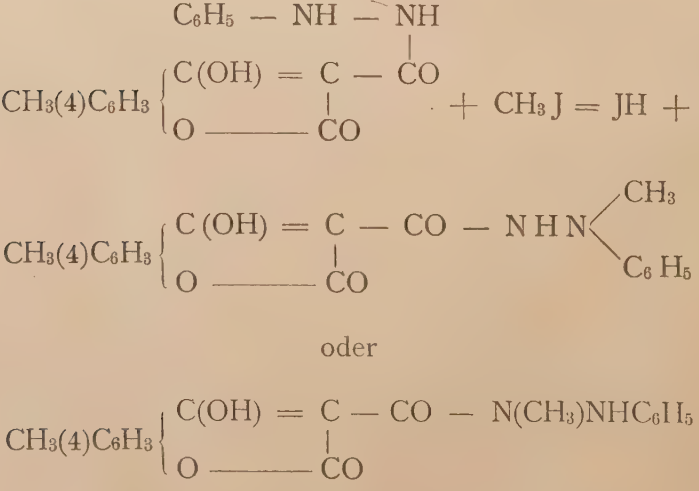
II. 0,1821 g Substanz lieferten 0,444 g CO_2 und 0,0812 g H_2O;

III. 0,335 g Substanz gaben 26 ccm N bei 18° und 751 mm Druck;

IV. 0,2941 g Substanz gaben 22,8 ccm N bei 19° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	= 66,67 pct.	66,59 pct.	66,49 pct.		
H	= 4,94 „	4,94 „	4,95 „		
N	= 8,64 „			8,87 pct.	8,79 pct.
O	= 19,75 „				
	100,00 pct.				

Dieser Körper muss nach dem vorhergehenden das Methyphenylhydrazid der β-Oxykresocumarin-α-carbonsäure darstellen, entstanden nach der Gleichung



oder

G. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriumäthylmalonsäurediäthylester.

Durch Einwirkung von Acetyl-m-kresotinsäurechlorid auf Natriummalonester erhielt ich den β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureester; aus diesem durch Äthylieren seines Silbersalzes den β-Oxy-m-kresocumarin-α-äthyl-α-carbonester. Einen Körper, der diesem identisch ist, musste man theoretisch durch Einwirkung des Säurechlorides auf Natriumäthylmalonsäurediäthylester erhalten. Diese Condensation ergab jedoch dasselbe Produkt, welches ich mit Natriummalonester erhalten hatte.

Bei Anwendung von 3,5 g Natrium, 31 g Äthylmalonester und 71,7 g Chlorid erhielt ich 9 g Ausbeute. Das aus Alkohol umkrystallisierte Endprodukt stellte schöne weisse Blättchen dar vom Schmelzpunkt 140 °.

Bei zwei Analysen erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2494 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1105 g H_2O und 0,5741 g CO_2.

II. 0,1998 g Substanz gaben 0,0887 g H_2O und 0,462 g CO_2.

	Berechnet für:	
	I. $C_{15}H_{16}O_5$:	II. $C_{13}H_{12}O_5$:
C =	65,22 pct.	62,90 pct.
H =	5,80 „	4,84 „
O =	28,99 „	32,26 „
	100,01 pct.	100,00 pct.
	Gefunden:	
C =	62,72 pct.	62,69 pct.
H =	4,93 „	4,92 „

Es ergiebt sich hieraus die merkwürdige Thatsache, dass ich nicht das Athylierungsprodukt des 3-Oxykresocumarin-α-carbonesters, sondern den letzteren selbst erhielt, wie dies Analysen und Schmelzpunkt beweisen.

Bei der Untersuchung des ätherischen Filtrats von dem ausgeschiedenen Natriumsalze fand ich, durch Destillation des nach Verjagen des Äthers verbliebenen öligen Rückstandes, Malonsäureester und Äthylmalonsäureester.

Obgleich die Siedepunkte der beiden Ester nicht weit auseinanderliegen, konnten sie doch durch Fraktionieren gut voneinander getrennt werden. Ich erhielt zwischen 190 und 196 ° die erste Fraktion, dann steigerte ich die Temperatur vorsichtig, und erst bei 205 ° destillierte die Flüssigkeit über. Die Siedepunkte der beiden Ester liegen bei 195 und 207 °.

Bei später angestellten Versuchen fand ich ausser den beiden vorigen Estern in dem ätherischen Filtrat Diäthylmalonsäurediäthylester vom Siedepunkt 228—231 °, dessen Auftreten den eigentümlichen Verlauf der Reaktion in folgender Weise erklären lässt:

1. $2\,NaC(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2 = C(C_2H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2 + CNa_2(CO_2C_2H_5)_2$

2. $CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}COCl\\OCOCH_3\end{cases} + CNa_2(CO_2C_2H_5)_2$

$= CH_3(4)C_6H_3\begin{cases}CO-CNaCO_2C_2H_5\\O\text{——}CO\end{cases} + NaCl + CH_3CO_2C_2H_5.$

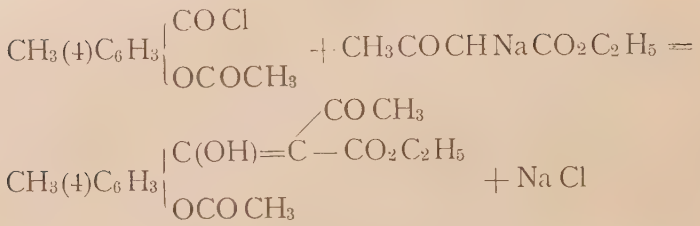
H. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriumacetessigester, Darstellung von β-Oxy-α-acetyl-kresocumarin.

Dieser Prozess vollzieht sich ähnlich wie die Condensation mit Natriummalonsäureäthylester unter Bildung der entsprechenden Acetylverbindung des β-Oxy-α-kresocumarins.

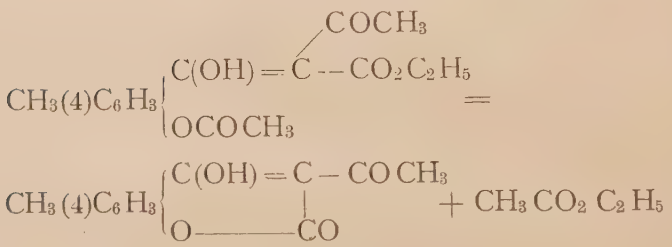
Zu dieser Reaktion presste ich 9,74 g Natrium in 500 g trocknen Äther ein, setzte die berechnete Menge Acetessigester, nämlich 56,1 g zu und erhitzte am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach 20 Stunden hatte sich der Ester mit dem Natrium vollständig umgesetzt, ich fügte daher unter äusserer Kühlung die berechnete Menge Säurechlorid, nämlich 30 g, allmählich und unter Umschütteln hinzu. Zuerst wurde das Gemisch gelblich, beim Erwärmen auf dem Wasserbade orangegelb und bei längerem Erhitzen bis zum Siedepunkte des Äthers graugelb. Die Reaktion verläuft unter heftigem Stossen, welches durch häufiges Umschütteln gemildert wurde. Nach dreissigstündigem Erhitzen wurde abgesaugt und das Condensationsprodukt in Wasser gelöst. Aus der filtrierten wässerigen Lösung wurde der freie Ester durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich den Körper in schönen gelben Nadeln, welche analysenrein waren und den Schmelzpunkt 136° zeigten. Die Ausbeute betrug 60 pct. der Theorie. Da der Reaktionsverlauf demjenigen der Condensation mit Natriummalonester ähnlich ist, beschränke ich mich hier darauf, nur

die zur Erläuterung des Vorganges dienenden Formeln anzuführen:

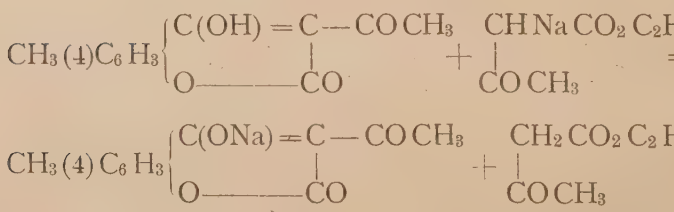
I. Phase.



II. Phase.



III. Phase.



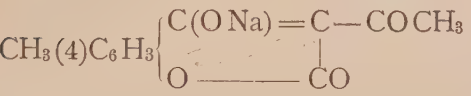
Das β-Oxy-α-acetylkresocumarin ist schwer löslich in heissem und unlöslich in kaltem Wasser. In Benzol, Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Am besten krystallisiert es aus 90prozentigem Alkohol. Die Analysen gaben folgende Werte:

I. 0,2214 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,0919 g H_2O und 0,5351 g CO_2;

II. 0,3112 g Substanz lieferten 0,1293 g H_2O und 0,7509 g CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 66,05 pct.	65,92 pct.	65,81 pct.
H = 4,59 „	4,61 „	4,62 „
O = 29,36 „		
100,00 pct.		

1. Darstellung des Natriumsalzes.

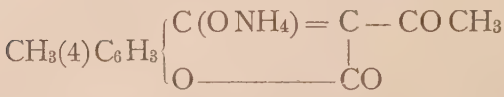


5 g β-Oxy-α-acetylkresocumarin wurden mit 0,92 g Ätznatron und wenig Wasser in einer Reibschale verrieben, wodurch ein weisses Produkt entstand, welches neutral reagierte. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Äther geschüttelt, um den überschüssigen Ester zu entfernen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz ist identisch mit dem bei der Condensation entstandenen; durch Ansäuern seiner wässerigen Lösung scheidet sich der freie Ester unverändert wieder aus. Zwei Natriumbestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 0,3841 g Substanz gaben 0,115 g SO_4Na_2;
II. 0,4124 g Substanz gaben 0,121 g SO_4Na_2.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4Na$:	Gefunden: I.	II.
Na = 9,58 pct.	9,71 pct.	9,51 pct.

2. **Darstellung des Ammoniumsalzes.**



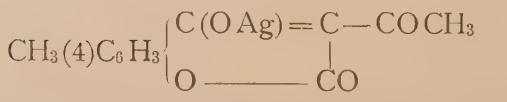
5 g Ester wurden mit Ammoniak übergossen, wodurch sofortige Lösung eintrat, welche auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft wurde. Beim Erkalten der konzentrischen Lösung schieden sich kleine weisse Krystalle aus, die abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Das aus Alkohol umkrystallisierte Ammoniumsalz schmolz bei 198°. Bei zwei Stickstoffbestimmungen fand ich folgende Werte:

I. 0,1341 g Substanz gaben 7 ccm N bei 18° unter 760 mm Druck.

II. 0,2976 g Substanz gaben 15 ccm N bei 18° unter 762 mm Druck.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{12}H_{13}O_4N$:	I.	II.
N = 5,96 pct.	6,03 pct.	5,84 pct.

3. **Darstellung des Silbersalzes.**



Dieses Silbersalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie dasjenige vom β-Oxykresocumarin-α-carbonsäureäthylester. Bei Anwendung von 1 g Ester, 0,18 g Ätznatron und 0,8 g Silbernitrat erhielt ich 1,1 g Ausbeute. Das Silbersalz bildet ein grau-

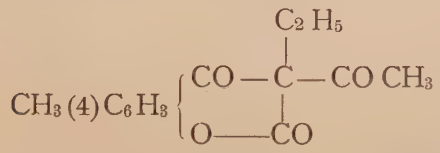
weisses Pulver, welches sich unter Dunkelfärbung am Licht sofort zersetzt. Die Silberbestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 0,4151 g Substanz lieferten 0,1369 g Ag;

II. 0,3728 g Substanz lieferten 0,1231 g Ag.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag = 33,23 pct.	32,98 pct.	33,02 pct.

4. **Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz, Darstellung von β-Oxy-α-äthyl-α-acetylkresocumarin.**



3 g Silbersalz wurden mit 15 g Jodäthyl während acht Stunden im Schiessrohr erhitzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgekocht, während die Jodäthyllösung verdunstet und die zurückbleibenden Krusten ebenfalls in heissem Alkohol gelöst wurden. Aus beiden Lösungen krystallisierten nach längerer Zeit lange braungelbe Nadeln aus, welche abgesogen, getrocknet und analysiert wurden:

I. 0,2369 g Substanz ergaben 0,495 g CO_2 und 0,1185 g H_2O;

II. 0,1398 g Substanz ergaben 0,3509 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

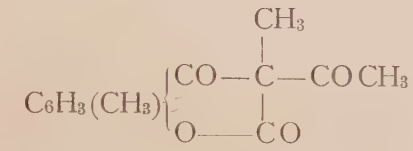
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,29 pct.	68,50 pct.	68,45 pct.
H = 5,69 „	5,56 „	5,56 „
O = 26,02 „		
100,00 pct.		

Das β-Oxy-α-äthyl-α-acetylkresocumarin ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich und krystallisiert aus demselben am schönsten. Der Schmelzpunkt liegt bei 133 °.

5. Einwirkung von Jodmethyl auf β-Oxy-α-acetyl-kresocumarinsilber, Darstellung von β-Oxy-α-methyl-α-acetylkresocumarin.

In ähnlicher Weise wie das β-Oxy-α-äthyl-α-acetylkresocumarin konnte der Methylkörper erhalten werden. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 4 g Silbersalz mit 20 g Jodmethyl während 6 Stunden im Schiessofen auf 100—110 °. Nach dieser Zeit fand sich der neue Körper zum grössten Teil in dem überschüssigen Jodmethyl gelöst. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb eine gelbe Masse, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das abgesogene Jodsilber wurde ebenfalls mit Alkohol ausgekocht. Die Lösungen hinterliessen beim Erkalten lange hellgelbe Nadeln, welche das Äthylprodukt an Schönheit übertrafen. Bei den analogen Alkylierungsprodukten des β-Oxykresocumarin-α-carbonesters war umgekehrt der Äthylkörper

schöner krystallisiert als der Methylkörper. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das β-Oxy-α-methyl-α-acetyl-kresocumarin bei 138°. Die Analysen stimmten auf die Formel:

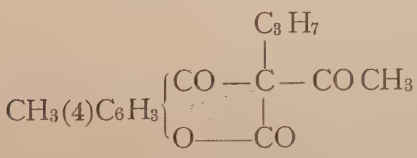


I. 0,24,24 g Substanz ergaben 0,595 g CO_2 und 0,1139 g H_2O;

II. 0,1884 g Substanz ergaben 0,4629 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 67,24 pct.	67,06 pct.	67,01 pct.
H = 5,17 „	5,22 „	5,24 „
O = 27,59 „		
100,00 pct.		

6. Einwirkung von Jodpropyl auf β-Oxy-α-acetylkresocumarinsilber, Darstellung von β-Oxy-α-propyl-α-acetylkresocumarin.



Auch das Propylprodukt konnte auf dieselbe Weise wie die beiden vorhergehenden Körper gewonnen werden. Dasselbe bildet kleine, dunkelgelbe

Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Die Analysen stimmten auf obige Formel.

I. 0,1912 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1089 g H_2O und 0,4844 g CO_2;

II. 0,2021 g Substanz gaben 0,1125 g H_2O und 0,5115 g CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 69,23 pct.	69,09 pct.	69,03 pct.
H = 6,15 „	6,33 „	6,18 „
O = 24,62 „		
100,00 pct.		

7. Versuch der Spaltung des β-Oxy-α-acetylkresocumarins.

Ähnlich wie der β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonester hätte auch das β-Oxy-α-acetylkresocumarin einer Lactonspaltung fähig sein müssen. Verschiedene Versuche in dieser Richtung hatten jedoch nur negative Erfolge. Wenn man berechnete Mengen, nämlich 2 Moleküle Ätzkali auf ein Molekül Ester einwirken lässt, so wird derselbe überhaupt nicht angegriffen. Bei Anwendung von drei Molekülen trat allerdings eine Spaltung ein, jedoch zeigte die Analyse und der Schmelzpunkt des Endproduktes dieser Reaktion, dass m-Kresotinsäure vorlag. Aus dieser Thatsache ergiebt sich, dass nicht nur die Acetylgruppe sondern auch der ganze angelagerte Ring abgespalten war.

Ich stellte noch verschiedene Versuche mit alkoholischer Kalilauge, mit Salzsäure, sowie durch höheres Erhitzen an, ohne jedoch die erhoffte Spaltung zu erzielen.

J. Einwirkung von Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auf Natriumcyanessigester, Darstellung von β-Oxy-α-cyan-kresocumarin.

Ebenso wie auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester liess ich das Acetyl-meta-kresotinsäurechlorid auch auf Natriumcyanessigester einwirken.

Fasst man nämlich den Cyanessigester als das halbseitige Nitril des Malonsäureesters auf, so liegt der Gedanke nahe, dass derselbe, ähnlich wie der Malonester, mit Säurechloriden reagieren würde. Thatsächlich gelangte ich bei dem entsprechenden Versuch zu dem Cyanid des β-Oxy-m-kresocumarin-α-carbonsäureesters.

Durch Verseifen dieser Cyanverbindung hoffte ich, zu der entsprechenden Säure zu gelangen, worin ich mich jedoch, wie spätere Versuche beweisen werden, getäuscht sah.

9,74 g metallisches Natrium wurden in 500 g trocknen Äther eingepresst, 47,9 g Cyanessigester zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde sofort blauschwarz und nach einiger Zeit wieder schneeweiss.

Nachdem alles Natrium in Reaktion getreten, was nach 18stündigem Erhitzen erreicht war, trug ich in den erkalteten Natriumcyanessigester 30 g Chlorid allmählich ein, worauf sich das Gemisch sofort gelb färbte. Nach vierzigstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die entstandene Natriumverbindung abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Alsdann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst. Der grösste Teil löst sich in kaltem Wasser bei eintägigem Stehen, den Rest erhitzte ich auf dem Wasserbade, worauf auch dieser in Lösung ging. Aus dieser Lösung wurde das freie Condensationsprodukt durch Salzsäure ausgefällt und nach eintägigem Stehen der entstandene flockige Niederschlag abgesaugt. Derselbe bildet eine hellgelb gefärbte, schmierige Masse, welche auf Thonscherben im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 60 pct. Eine Analyse zeigte, dass das Kondensationsprodukt noch unrein war. Gegen Lösungsmittel verhält es sich eigentümlich. In Wasser, Benzol und Petroläther ist das Produkt fast unlöslich, während es sich im Alkohol, Äther und Eisessig spielend leicht löst, beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur sich jedoch wenig oder garnichts ausscheidet.

Aus verschiedenen Gemischen erhielt ich auch nur unbefriedigende Ausbeuten. Ich löste das Produkt daher in möglichst wenig Alkohol und setzte die Lösung in eine Kältemischung, worauf sich der Ester in pulvriger Form ausschied. Getrocknet, schmolz derselbe unter Zersetzung bei

250°, während das unreine Cyanid bei 230 bis 240° schmolz.

Die Ausbeute des analysenreinen Körpers betrug 25 pct. der Berechnung.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2218 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,065 g H_2O und 0,5309 g CO_2;

II. 0,2422 g Substanz gaben 0,0584 g H_2O und 0,5799 g CO_2;

III. 0,2132 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 14° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_7O_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 65,67 pct.	65,28 pct.	65,30 pct.	
H = 3,48 „	3,26 „	3,72 „	
O = 23,88 „			
N = 6,97 „			7,01 pct.
100,00 pct.			

Die Umsetzung war im selben Sinne vor sich gegangen, wie bei den Condensationen mit Malonsäureester und Acetessigester. Da diese Reaktionen schon näher beschrieben sind, beschränke ich mich darauf, die zur Erläuterung der dritten Condensation notwendigen Gleichungen anzugeben.

I. Phase.

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} CO\,Cl \\ O\,CO\,CH_3 \end{cases} + CH\,Na\,CN\,COO\,C_2H_5 =$$

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C(OH) = \overset{\overset{CN}{|}}{C} - CO_2\,C_2\,H_5 \\ O\,CO\,CH_3 \end{cases} + Na\,Cl.$$

II. Phase.

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C(OH) = \overset{\overset{CN}{|}}{C} - CO_2C_2H_5 \\ O\,CO\,CH_3 \end{cases} =$$

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C(OH) = C - CN \\ O \text{———} CO \end{cases} + CH_3CO_2C_2H_5.$$

III. Phase.

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C(OH) = C - CN \\ O \text{———} CO \end{cases} + CHNa\!<\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CN \end{matrix} =$$

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C(ONa) = C - CN \\ O \text{———} CO \end{cases} + CH_2\!<\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CN \end{matrix}$$

1. Darstellung des Natriumsalzes.

$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases} C(O\,Na) = C - CN \\ O \text{———} CO \end{cases}$$

Das bei der Condensation entstandene Natriumsalz stellte ich auch aus dem freien Ester dar durch Verreibung desselben mit der berechneten Menge Natronhydrat. Das Gemisch wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Zwei Natriumanalysen gaben auf die Formel stimmende Werte:

I. 0,1942 g Substanz gaben 0,0620 g SO_4Na_2;

II. 0,1210 g Substanz gaben 0,0396 g SO_4Na_2.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{11}H_6O_3NNa$:	I.	II.
$Na = 10{,}31$ pct.	10,45 pct.	10,58 pct.

Dieses Natriumsalz löst sich ziemlich schwer in kaltem, dagegen leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagiert neutral und liefert, mit Salzsäure versetzt, das β-Oxy-α-cyankresocumarin zurük.

2. Darstellung des Silbersalzes.

$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases} C(OAg) = C - CN \\ O \text{———} CO \end{cases}$$

Das β-Oxy-α-cyankresocumarinsilber erhielt ich durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit einem Überschuss von Silbernitratlösung. Das Silbersalz scheidet sich als weisser pulvriger Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Bei längerem Stehen am Licht färbt sich das Salz dunkel.

Die Analysen des trocknen Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2113 g Substanz gaben 0,0739 Ag;

II. 0,1324 g Substanz gaben 0,0467 g Ag;

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{11}H_6O_3NAg$:	I.	II.
$Ag = 35{,}06$ pct.	34,97 pct.	53,27 pct.

3. **Einwirkung von Jodäthyl auf β-Oxy-α-cyankresocumarinsilber, Darstellung von β-Oxy-α-äthylcyankresocumarin.**

4 g Silbersalz wurden mit 20 g Jodäthyl 10 Stunden lang im Druckrohr auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit bestand der Inhalt des Rohres aus einer grünroten Krystallmasse und einer roten Flüssigkeit. Ich schüttelte das Gemenge mit Benzol aus, wodurch der entstandene neue Körper in Lösung ging. Die Benzollösung wurde zur Entfernung des anwesenden Jod mit Kalilauge geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem darauf vorgenommenen Abdestillieren des Benzols hinterblieb im Kolben eine gelbe Masse, die in heissem Alkohol gelöst, beim Abkühlen in schönen gelben Nadeln krystallisierte, welche bei 218° schmolzen.

Nach den Analysen lag das β-Oxy-α-äthylcyankresocumarin vor, entstanden nach der Gleichung:

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases} C(OAg)=C-CN \\ O\text{———}CO \end{cases} + C_2H_5J =$$

$$CH_3\,(4)\,C_6H_3\begin{cases} CO-\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}-CN \\ O\text{——}CO \end{cases} + AgJ.$$

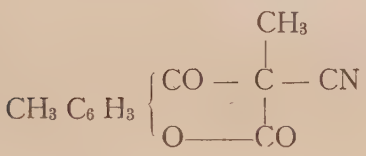
I. 0,1236 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0545 g H_2O und 0,3082 g CO_2;

II. 0,1543 g Substanz gaben 0,0689 g H_2O und 0,384 g CO_2;

III. 0,1124 g Substanz lieferten 6,2 ccm N bei 18° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 68,12 pct.	68,01 pct.	67,87 pct.	
H = 4,80 „	4,91 „	4,96 „	
O = 20,96 „			
N = 6,12 „			6,32 pct.
100,00 pct.			

4. Einwirkung von Jodmethyl auf β-Oxy-α-cyankresocumarinsilber, Darstellung von β-Oxy-α-methyl-cyankresocumarin.



Analog dem Äthylkörper stellte ich auch die Methylverbindung des β-Oxy-α-cyankresocumarins dar. Der Reaktionsverlauf ist genau derselbe. Die mit Alkohol ausgekochte Masse hinterliess in der alkoholischen Lösung beim Erkalten äusserst kleine Krystalle von gelber Farbe. Dieselben waren nicht so schön, wie die des Äthylproduktes, sie schmolzen bei 238°. Die Analysen bestätigten die für das β-Oxy-α-methyl-cyankresocumarin angenommene Formel.

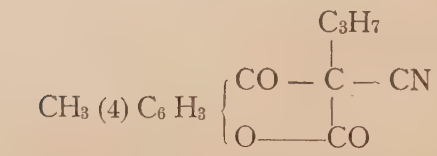
I. 0,2212 g Substanz gaben 0,0847 g H_2O und 0,5415 g CO_2;

II. 0,2146 g Substanz gaben 0,0819 g H_2O und 0,5261 g CO_2;

III. 0,3982 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 17° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_9O_3N$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 66,98 pct.	66,76 pct.	66,86 pct.	
H = 4,19 „	4,25 „	4,24 „	
O = 22,32 „			
N = 6,51 „			6,38 pct.
100,00 pct.			

5. Einwirkung von Propyljodid auf β-Oxy-α-cyankresocumarinsilber, Darstellung von β-Oxy-α-propyl-cyankresocumarin.



Auch diesen Körper erhielt ich ohne weitere Schwierigkeiten auf dieselbe Weise wie die beiden vorhergehenden.

Das β-Oxy-α-propyl-cyankresocumarin bildet einen graugelben Körper vom Schmelzpunkt 223°.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,201 g Substanz ergaben 0,0979 g H_2O und 0,5085 g CO_2;

II. 0,2126 g Substanz ergaben 0,1045 g H_2O und 0,538 g CO_2;

III. 0,4621 g Substanz ergaben 24 ccm N bei 17° unter 752 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 69,14 pct.	68,99 pct	69,02 pct.	
H = 5,35 „	5,41 „	5,46 „	
N = 5,76 „			5,96 pct.
O = 19,75 „			
100,00 pct.			

6. Versuch der Spaltung des β-Oxy-α-cyankresocumarins.

Da der β-Oxy-α-kresocumarin-α-carbonsäureester durch Verseifen mit Kalilauge die „Ketonspaltung" erlitt, so versuchte ich, die Cyangruppe des β-Oxy-α-cyankresocumarins ebenfalls zu verseifen, um so zu der entsprechenden Säure zu gelangen, obgleich die Versuche, das β-Oxy-α-acetylkresocumarin zu spalten, erfolglos geblieben waren.

Leider erhielt ich auch hier keine befriedigende Resultate. Sowohl durch Behandlung mit Kalilauge als auch mit Salzsäure konnte ich die gewünschte Spaltung nicht erreichen, da immer weitergehende Zersetzung eintrat. Auch hier bildete sich stets m-Kresotinsäure zurück, welche ich durch Analyse und Schmelzpunktbestimmung nachwies.

K. Einwirkung von Benzol bezw. m-Xylol auf Acetyl-m-kresotinsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Obgleich ich die gewünschten Resultate bei diesen Versuchen nicht erhalten konnte, so seien doch zwei derselben hier näher beschrieben:

1. 30 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid wurden mit 300 g trocknem Benzol übergossen und dann mit 30 g Acetyl-m-kresotinsäurechlorid versetzt. Schon in der Kälte erfolgte Salzsäureentwicklung, die durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade nach zwei Stunden beendet war. Die hellgelb, später rotbraun gefärbte Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um sie von dem überschüssigem Aluminiumchlorid vollständig zu befreien. Nachdem die Lösung dann noch mit Wasser gewaschen und getrocknet worden war, destillierte ich das Benzol ab. Es hinterblieb im Kolben eine dunkelgelbe klebrige Masse, welche sich in allen Lösungsmitteln leicht löste, aber aus keinem derselben auskrystallisierte. Ich versuchte daher, die Masse unter vermindertem Druck zu destilliren. Bei ungefähr 193° (Bad 218°) und 12 mm Druck ging eine Substanz über, die in der Vorlage sofort erstarrte. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz dieselbe bei 176°, demselben Schmelzpunkt, den die m-Kresotinsäure besitzt. Eine Analyse zeigte denn auch, dass ich mein Ausgangsmaterial erhalten hatte. Als Merkwürdigkeit bei diesem Versuch fand ich, dass die m-Kresotinsäure sich unter vermindertem Druck allerdings nicht gänzlich ohne Zersetzung destillieren lässt und nicht wie die Salicylsäure unter Kohlensäureabspaltung zerfällt.

Mein zweiter Versuch wurde nach der von Verley entdeckten Methode angestellt:

2. 12,6 g Aluminiumchlorid wurden mit 30 g m-Xylol in einem Kolben zusammengebracht und 20 g Chlorid durch einen Scheidetrichter tropfenweise zugeführt, während der Kolben in einer Kältemischung fortwährend umgeschüttelt wurde. Die sich bildende Salzsäure wurde durch Evakuierung des Kolbens abgesaugt. Nach vierstündigem Absaugen wurde das braunrote Reaktionsgemisch mit wässeriger Salzsäure geschüttelt und die Xylollösung vom Wasser getrennt. Die Lösung wurde hierauf mehrmals mit Wasser gewaschen, um die Salzsäure zu entfernen, dann mit Sodalösung geschüttelt und schliesslich mit Äther aufgenommen. Die getrocknete ätherische Lösung wurde alsdann destilliert. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Xylols hinterblieb im Kolben eine braune harzige Masse, die sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Petroläther etc. leicht löste.

Ich hatte ebenso wie beim ersten Versuch verunreinigte m-Kresotinsäure erhalten.

Die Bedingungen zu diesen Versuchen wurden nach den verschiedensten Richtungen hin abgeändert, jedoch erhielt ich nie das erwartete Resultat.

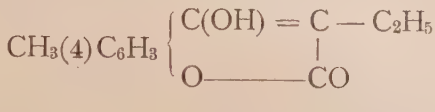
Schlussbetrachtung.

Ein Rückblick auf die vorstehende Arbeit, deren Resultate in allgemeiner Form schon in der Einleitung zusammengefasst wurden, sowie die an den Schluss gestellte tabellarische Übersicht zeigen, dass die beschriebenen Methoden die Darstellung einer grösseren Anzahl neuer Verbindungen ermöglichen.

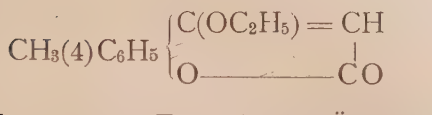
Von der käuflichen meta-Kresotinsäure gelangte ich über die Acetylverbindung derselben zum Acetyl-m-kresotinsäurechlorid, welches sich mit Natriummalonester, Natracetessigester und Natriumcyanessigester in normaler Weise zu Derivaten des sogenannten β-Oxycumarins kondensieren liess. Die beiden ersten Kondensationsprodukte erwiesen sich als schön krystallisierte Körper. Die von den drei Kondensationsprodukten dargestellten Alkylverbindungen krystallisierten zum grössten Teil ebenfalls in schönen Krystallformen, von denen zwei krystallographisch bestimmt wurden.

Von der β-Oxykresocumarin-α-carbonsäure stellte ich ferner das Phenylhydrazid und Methylphenylhydrazid dar.

Der interessanteste Teil ist offenbar die Darstellung der beiden Isomeren von den Formeln

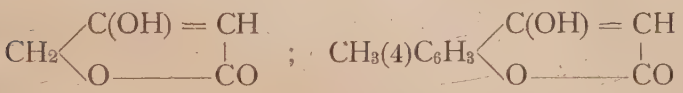


und



wo bei der ersten Formel die Äthylgruppe am Kohlenstoffatom und bei der zweiten am Sauerstoffatom steht.

Das von mir dargestellte β-Oxy-m-kresocumarin kann man als aromatischen Vertreter der Tetronsäure auffassen, in der eine Methylengruppe durch die Gruppe — $CH_3(4)C_6H_3$ ersetzt ist.



Tetronsäure β-Oxykresocumarin.

Durch diese Verwandtschaft kann man sich ferner die sauren Eigenschaften des β-Oxykresocumarins und seines α-Carbonsäureesters sowie seine Befähigung zur Salzbildung erklären.

Nach Wolff[1]) ist dieser saure Charakter bei der Tetronsäure auf die Anwesenheit der Atomgruppierung — CO — CH_2 — CO — oder — C(OH) = CH — CO — zurückzuführen.

Die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse lassen noch keine sichere Entscheidung zu zwischen den Keton-

[1]) Ann. 291, 226.

und Enolformeln für die in dieser Abhandlung beschriebenen Ketolactone, es kommen demnach z. B. für das β-Oxykresocumarin die beiden folgenden Formeln in Betracht:

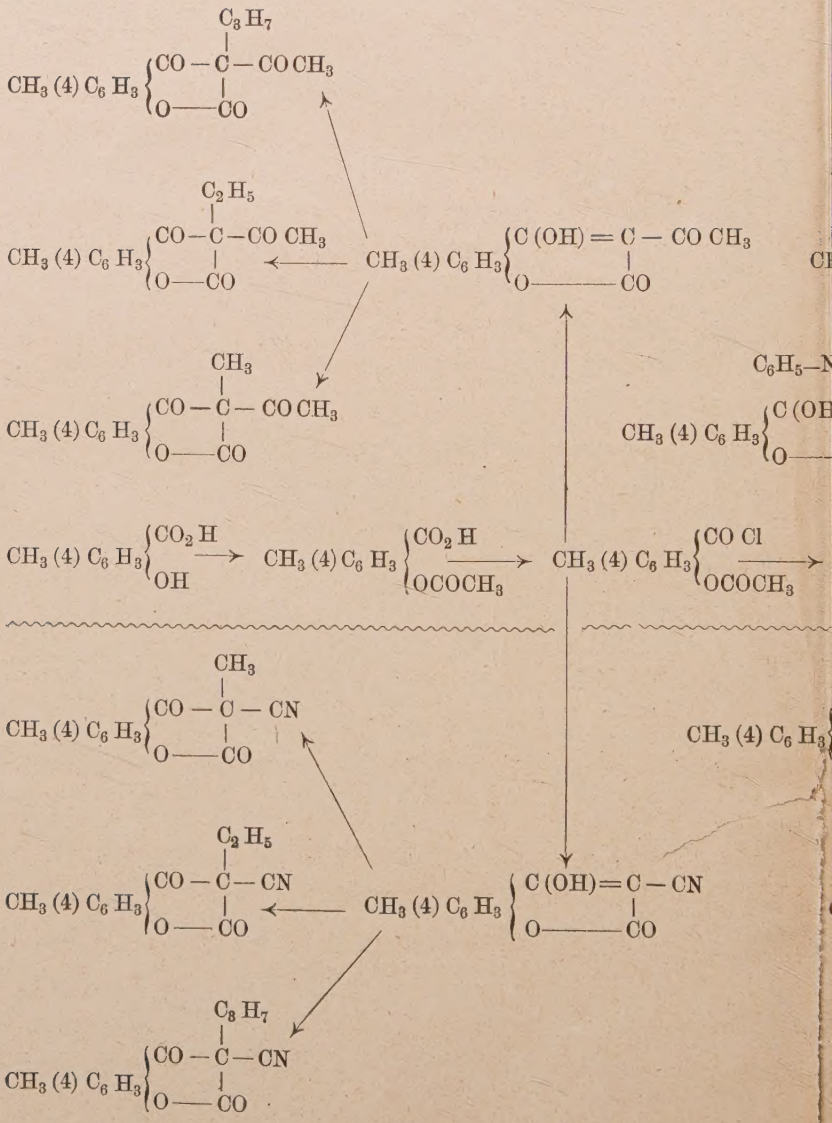
$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases} CO-CH_2 \\ O-CO \end{cases}$$

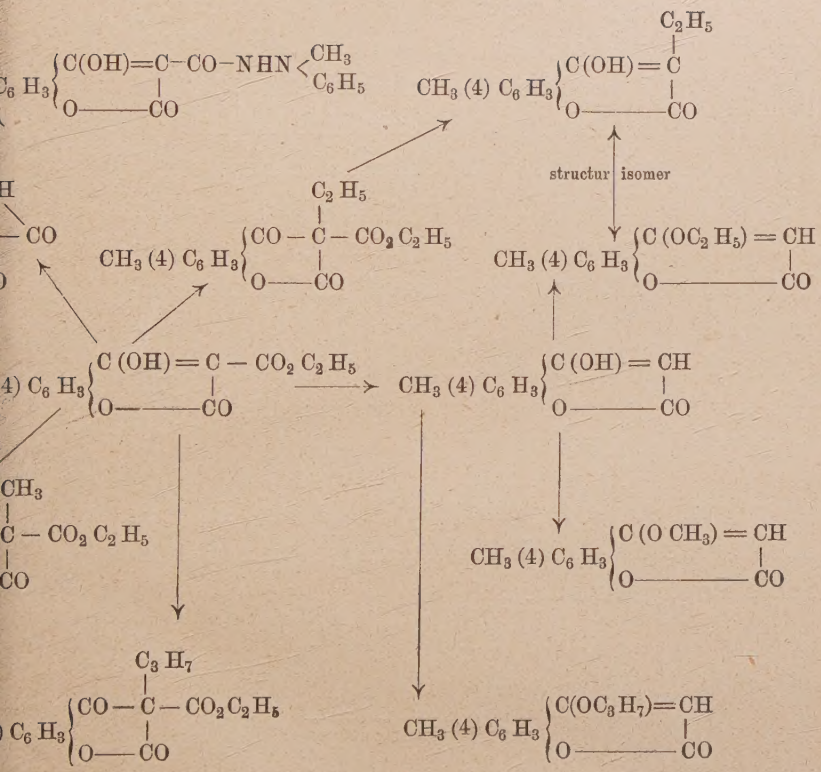
und

$$CH_3(4)\,C_6H_3\begin{cases} C(OH)=CH \\ O-\!\!-\!\!-CO. \end{cases}$$

Auf Grund der Untersuchungen von Conrad und Gast[1]) über die Konstitution der Tetrinsäure (α-Metyltetronsäure) könnte man wohl geneigt sein, die Annahme von Tautomerie bei der Tetronsäure, also auch bei obigen Körpern als hinfällig zu betrachten und denselben die Enolformel zuzuschreiben, welch letztere ich denn auch in meiner Arbeit bevorzugte. Es muss jedoch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, auf experimentellem Wege zwischen den beiden Formeln endgültig zu entscheiden.

[1]) Ber. 31, III, 2726.


C3H7
CH3 (4) C6 H3
CO — C — CO CH3
O — CO
C2H5
CH3
C (OH) = C — CO CH3
CO
C6H5—N
CO2 H
OH
OCOCH3
CO Cl
CN
C8 H7


structur isomer

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Anschütz im W.S. 1899/1900 in Bonn begonnen und im W.S. 1900/1901 in Rostock beendet. Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für sein persönliches Wohlwollen mir gegenüber, wie für seine Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich Herrn Privatdozenten Dr. Georg Schroeter für manche Anregung, die er mir gab, zu Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Michaelis in Rostock danke ich ebenfalls herzlich für sein jederzeit freundliches Entgegenkommen.